

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



558369

(43) 国際公開日  
2004 年12 月9 日 (09.12.2004)

PCT

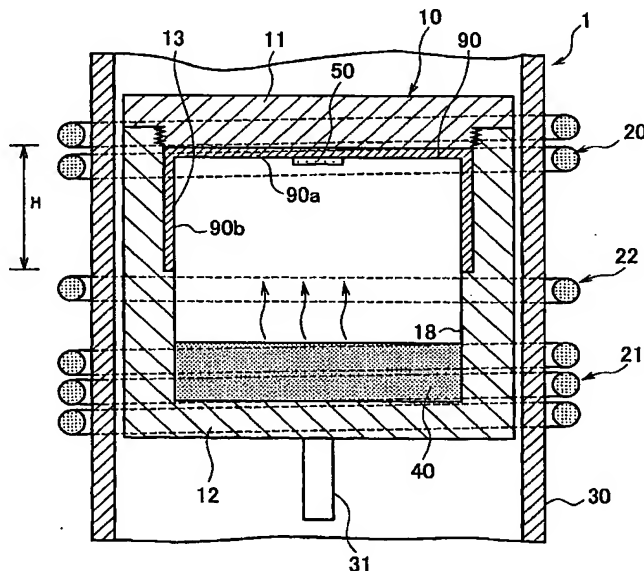
(10) 国際公開番号  
WO 2004/106596 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/36 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007775 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 隆之 (MARUYAMA, Takayuki) [JP/JP]. 小林 由則 (KOBAYASHI, Yoshinori) [JP/JP]. 門原 拓也 (MONBARA, Takuya) [JP/JP].  
(22) 国際出願日: 2004 年5 月28 日 (28.05.2004) (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号虎ノ門第一ビル 9 階 Tokyo (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2003-154616 2003 年5 月30 日 (30.05.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: SINGLE CRYSTAL OF SILICON CARBIDE, AND METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 炭化ケイ素単結晶並びにその製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A method for producing a single crystal of silicon carbide wherein a material for sublimation is placed in a first end portion of a reaction chamber, a seed crystal of silicon carbide is provided in an end portion of the reaction chamber being approximately opposite to the material for sublimation, and a sublimated material is recrystallized on the seed crystal to thereby grow a single crystal of silicon carbide, wherein a sealing portion is provided inside of the reaction chamber, and a single crystal of silicon carbide is grown on a seed crystal being provided on the sealing portion, while preventing the leak of a sublimated material from the atmosphere for sublimation.

(57) 要約: 反応容器内の第一端部に昇華用原料を收容し、前記反応容器内の前記昇華用原料に略対向する端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を前記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、前記反応容器内部

[続葉有]

WO 2004/106596 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- 1 -

## 明細書

## 炭化ケイ素単結晶並びにその製造方法及び製造装置

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願 2  
5 0 0 3 - 1 5 4 6 1 6 号（出願日 2 0 0 3 年 5 月 3 0 日）に基づく優先権主  
張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むもの  
とする。

## 技術分野

10 本発明は、電子デバイス、光学デバイス等として特に好適な炭化ケイ素単  
結晶、並びに、前記炭化ケイ素単結晶を効率よく製造し得る方法及び装置に  
関する

## 背景技術

15 炭化ケイ素は、ケイ素に比し、バンドギャップが大きく、絶縁破壊特性、  
耐熱性、耐放射線性等に優れることから、小型で高出力の半導体等の電子デ  
バイス材料として、また、光学的特性に優れることから、光学デバイス材料  
として注目されてきている。かかる炭化ケイ素の結晶の中でも、炭化ケイ素  
単結晶は、炭化ケイ素多結晶に比し、ウェハ等のデバイスに応用した際にウ  
20 エハ内特性の均一性等に特に優れるという利点がある。

前記炭化ケイ素単結晶を製造する方法は、従来、いくつか提供されてはい  
るものの、いずれも得られる炭化ケイ素単結晶に、多結晶や多型の混入や中  
空パイプ状の結晶欠陥（いわゆるマイクロパイプ）が生じてしまうという問  
題があった。

25 そこで、かかる問題を解消した炭化ケイ素単結晶の製造方法として、例え  
ば、F i g . 1 0 に示すような炭化ケイ素単結晶の製造装置を用いる方法が  
一般に知られるに至っている。この炭化ケイ素単結晶の製造装置 8 0 は、昇

- 2 -

- 華用原料 40 を收容可能な反応容器本体 12、及び反応容器本体 12 に対し  
着脱可能であり、反応容器本体 12 に装着された際に反応容器本体 12 内に  
收容された昇華用原料 40 に対向する面の略中央に炭化ケイ素単結晶の種結  
晶 50 を配置可能な蓋部 11 を備えた黒鉛製坩堝 10 と；黒鉛製坩堝 10 を  
5 石英管 30 の内部に固定される支持棒 31 と；石英管 30 の外周であって黒  
鉛製坩堝 10 が位置する部分に略等間隔にかつ螺旋状に環巻された状態で配  
置された誘導加熱コイル 25 と；を備える。炭化ケイ素単結晶の製造装置 8  
0 において、誘導加熱コイル 25 に電流を通電させこれを加熱させると、そ  
の熱で昇華用原料 40 が加熱される。昇華用原料 40 は、所定の温度にまで  
10 加熱されると昇華する。昇華した昇華用原料 40 は、再結晶化温度にまで冷  
却されない限り再結晶しない。ここで、蓋部 11 側は、昇華用原料 40 側よ  
りも温度が低く、昇華した昇華用原料 40 が再結晶し得る雰囲気にあるため  
、炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 上に炭化ケイ素が再結晶化し、炭化ケイ素  
の結晶が成長する。
- 15 このとき、炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 上には炭化ケイ素単結晶 60 が  
再結晶し成長し、炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 の外周縁部には炭化ケイ素  
多結晶 70 が再結晶し成長する。最終的には、Fig. 10 に示す通り、蓋  
部 11 側に陥没した凹部 71 が輪状に形成され、この凹部 71 付近乃至蓋部  
11 の外周縁部側は、マイクロパイプ等の欠陥が発生したり、異物である多  
20 結晶や多型が混入しこれらが多量に存在する状態にある。そして、蓋部 11  
における、反応容器本体 12 内部と対向する側の全表面は炭化ケイ素の結晶  
で覆われ、蓋部 11 の外周縁部に炭化ケイ素多結晶 70 が反応容器本体 12  
の内部周側面に接触した状態で成長する。この状態において、室温にまで冷  
却を行うと、炭化ケイ素多結晶 70 側から炭化ケイ素単結晶 60 側に熱膨張  
25 差に基づく応力が集中して印加され、Fig. 11 に示すような、炭化ケイ  
素単結晶 60 に割れ等の破損が生じてしまったり、多結晶や多型の混入やマ  
イクロパイプ等の欠陥が生じてしまうことがあった。大口径の炭化ケイ素単

- 3 -

結晶の製造が要求されている近時においては、これは克服しなければならない重大な問題となっている。

したがって、かかる割れ等の破損がなく、また、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥がない高品質な炭化ケイ素単結晶、並びに、このよう  
5 な高品質な炭化ケイ素単結晶を大口径に効率よく、しかも容易に製造し得る方法及び装置は未だ提供されてなく、これら提供が要望されているのが現状である。

前記問題を解決する手段としていくつかの技術が提案されているものの改善の余地が残されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

10 特許文献1：国際公開公報：WO 02/053813 A1

特許文献2：特開2002-60297号公報

#### 発明の開示

本発明の第一の側面として、反応容器内の第一端部に昇華用原料を収容し  
15 、上記反応容器内の昇華用原料に略対向する第二端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を上記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、上記反応容器内部に封止部を設け、昇華させた昇華用原料の昇華雰囲気からの漏洩を上記封止部により防止しつつ、上記封止部に設けた種結晶上に炭化ケイ素単  
20 結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

上記封止部の熱膨張係数は種結晶と略同一である上記炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

上記炭化ケイ素単結晶を、その全成長過程を通してその成長面の全面を凸形状に保持したまま成長させる上記炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供され  
25 る。

上記昇華用原料が、高純度のアルコキシシラン及びアルコキシシラン重合体から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を

- 4 -

非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である上記炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

さらに本発明の第二の側面として、上記製造方法により得られた炭化ケイ素単結晶が提供される。

- 5      またさらに本発明の第三の側面として、昇華させた昇華用原料を再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造装置であって、昇華用原料を収容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とする熱膨張係数が種結晶と略同一であり、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；を有する坩堝を少なくとも備える炭化ケイ素単結晶の製造装置が提供される。
- 10

#### 図面の簡単な説明

Fig. 1は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法における初期状態を説明するための概略図である。

- 15      Fig. 2は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法により炭化ケイ素単結晶を製造している状態を説明するための概略図である。

Fig. 3は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造された本発明の炭化ケイ素単結晶の概略図である。

- Fig. 4は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。
- 20

Fig. 5は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

Fig. 6は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

- 25      Fig. 7は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

Fig. 8は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法に

- 5 -

用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

Fig. 9は、従来の炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造された炭化ケイ素単結晶の概略図である。

Fig. 10は、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法  
5 における最終状態を説明するための概略図である。

Fig. 11は、従来の炭化ケイ素単結晶の製造方法により炭化ケイ素単結晶を製造している状態を説明するための概略図である。

発明を実施するための好ましい形態

10 本発明は、従来における上記諸問題を解決し、上記要望に応え、以下の目的を達成することを課題とする。

本発明は、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性等に優れ、半導体ウエハ等の電子デバイス、発光ダイオード等の光学デバイスなどに特に好適であり、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥のない高品質な炭化ケイ素単  
15 結晶、並びに、上記高品質な炭化ケイ素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で大口径にしかも容易に製造し得る方法及び装置が求められていた。

本発明者らは鋭意研究した結果、昇華雰囲気から昇華材料が漏洩すること  
を防止することにより上記課題が解消されることを見出した。また、本発明  
20 者らは種結晶と同一の熱膨張率の部材上に種結晶を配置することにより上記課題が解消することを見出した。

(炭化ケイ素単結晶の製造方法)

以下、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法について好ましい形態を挙げ  
25 て説明する。尚、本発明が以下の形態に制限されないことはいうまでもない。

本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法の好ましい第一の形態として、反応容器内の第一端部に昇華用原料を収容し、上記反応容器内の上記昇華用原料

- 6 -

に略対向する第二端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を上記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、上記反応容器内部に封止部を設け、昇華

- 5 させた昇華用原料の昇華雰囲気からの漏洩を上記封止部により防止しつつ、  
上記封止部に設けた種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

上記封止部を設けることにより、昇華雰囲気からの昇華材料の漏洩が防止されることとなり、その結果、昇華雰囲気における気相成分比の変動が防止されるため高品質大型単結晶の製造が可能となる。

- 10 この場合、上記封止部の熱膨張係数を種結晶と略同一とすることが好ましく、上記封止部の材質を黒鉛とすることがさらに好ましい。また上記封止部を昇華雰囲気内における単結晶成長可能領域を覆うものであることがさらに好ましい。

- 上記封止部の熱膨張係数を種結晶と略同一とすることで、成長した単結晶  
15 が接触している坩堝と成長温度の温度差により生じるひび割れが防止されて高品質大型単結晶の製造が可能となる。さらに上記封止部を昇華雰囲気内における単結晶成長可能領域を覆うものとすることで、坩堝と成長温度の温度差により生じるひび割れがより効果的に防止されて上記作用効果がさらに向上することとなる。

20

次に、上記炭化ケイ素単結晶の製造方法について炭化ケイ素単結晶の製造装置の好ましい形態の説明を介してより詳しく説明する。

(炭化ケイ素単結晶の製造装置)

- 第一の形態：上記炭化ケイ素単結晶の製造方法の実施にあたって使用され  
25 る製造装置は特に制限されないが、炭化ケイ素単結晶の製造装置の第一の形態としては、昇華用原料を収容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とし、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；を有する坩堝を少なくとも備



- 7 -

える製造装置が挙げられる。

この場合、上記反応容器としての坩堝としては、特に制限はなく公知のものの中から適宜選択した少なくとも反応容器本体と蓋部とを備える坩堝に、さらに封止部を設けたものを用いることができる。

- 5 昇華用原料が収容される部位としては特に制限はないが、上記炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置可能な端部に略対向する端部であることが好ましい。
- この場合、上記反応容器の内部は筒形状となるが、上記筒形状の軸としては、直線状であってもよいし、曲線状であってもよく、上記筒形状の軸方向に垂直な断面形状としては、円形であってもよいし、多角形であってもよい。
- 10 上記円形状の好ましい例としては、その軸が直線状であり、かつ上記軸方向に垂直な断面形状が円形であるものが好適に挙げられる。

- 上記反応容器の内部に2つの端部が存在する場合、第一端部側に上記昇華用原料が収容され、第二端部側に上記炭化ケイ素単結晶の種結晶が配置される。以下、上記第一端部を「昇華用原料収容部」と称することがあり、上記
- 15 第二端部を「種結晶配置部」と称することがある。

上記第一端部（昇華用原料収容部）の形状としては、特に制限はなく、平面形状であってもよいし、均熱化を促すための構造（例えば凸部等）を適宜設けてもよい。

- 上記反応容器においては、上記第二端部（種結晶配置部）側が着脱可能に
- 20 設計されていることが好ましい。具体的には上記第二端部は、上記反応容器本体に対し蓋部が着脱可能に設計され、かつ後に説明する封止部が反応容器本体と蓋部の接合部を封止可能に配置されると共に蓋部を反応容器に装着した際に封止部が反応容器内部に収納可能に設計されていることが好ましい。
- この場合、上記第二端部（種結晶配置部）に装着された蓋部と封止部を脱離
- 25 するだけで、成長した炭化ケイ素単結晶を容易に上記反応容器から分離することができる点で有利である。

上記第一端部（昇華用原料収容部）と上記第二端部（種結晶配置部）との

- 8 -

位置関係としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、上記第一端部が下端部であり、上記第二端部が上端部である形態、即ち、上記第一端部と上記第二端部とが重力方向に位置しているのが好ましい。この場合、上記昇華用原料の昇華が円滑に行われ、また、上記炭化ケイ素  
5 単結晶の成長が、下方に向かって、即ち重力方向に向かって余分な負荷がかからない状態で行われる点で好ましい。

なお、上記第一端部側には、例えば、上記昇華用原料の昇華を効率よく行う目的で、伝熱性に優れた材料で形成した部材を配置してもよい。

上記部材としては、例えば、外周が上記反応容器内の周側面部と密接可能  
10 であり、内部が、上記第二端部に近づくにつれてその径が漸次増加するような逆錘形状もしくは逆錘台形状である部材、などが好適に挙げられる。

なお、上記反応容器の外部に露出する部分には、目的に応じて、ねじ切り、測温用凹部等が設けられていてもよく、上記測温用凹部は、上記第一端部側及び上記第二端部側の少なくとも一方の部分に設けられているのが好まし  
15 い。

上記反応容器の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、耐久性、耐熱性、伝熱性等に優れた材料で形成されているので好ましく、これらに加えて更に不純物の発生による多結晶や多型の混入等が少なく、上記昇華用原料の昇華と再結晶の制御が容易である等の点で  
20 黒鉛製であるのが特に好ましい。

上記反応容器は、単独の部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよく、目的に応じて適宜選択することができる。2以上の部材で形成されている場合としては、上記第二端部が2以上の部材で形成されているものが好ましく、上記第二端部の中心部とその外周部とが別の部材  
25 で形成されているのが、温度差もしくは温度勾配を形成できる点でより好ましい。

具体的には、上記反応容器は、第二端部における炭化ケイ素単結晶の成長

が行われる領域に隣接する内側領域と、上記内側領域の外周に位置する外周領域とが別の部材で形成され、かつ上記内側領域を形成する部材の一端が反応容器内に設けられる封止部に接し、他端が反応容器の外部に露出していることが特に好ましい。例えば、後に参考例の欄でFig. 7及び8を用いて説明するような2種以上の部材で構成された蓋部を備える反応容器を用いることができる。

この場合、上記第二端部をその外側から加熱した場合、上記外側領域は容易に加熱されるものの、上記内側領域は、上記外側領域との接触抵抗により加熱され難くなる。そのため、上記外側領域と上記内側領域との間で温度差が生じ、上記内側領域の方が上記外側領域よりも若干温度が低く維持され、上記内側領域の方が上記外側領域よりも炭化ケイ素が再結晶し易くすることができる。更に、上記内側領域を形成する部材における上記他端が上記反応容器の外部に露出しているので、上記内側領域は上記反応容器の外部に熱を放熱し易いため、上記内側領域の方が上記外側領域よりも炭化ケイ素が再結晶を生じ易くさせることができる。

なお、上記内側領域を形成する部材における上記他端が上記反応容器の外部に露出している形態としては、特に制限はなく、上記内側領域を底面とし上記反応容器の外側に向けて連続的又は不連続的にその径が変化する形状、即ち大きくなるか又は小さくなる形状などが挙げられる。

このような形状としては、具体的には、上記内側領域を底面とする柱形状、例えば円柱状、角柱状等が挙げられ、円柱状が好ましく；

上記内側領域を底面とする錘台形状、例えば円錐台状、角錐台状、逆円錐台状、逆角錐台状等が挙げられ、逆円錐台状が好ましい。

また、上記内側領域を形成する部材の一端と上記反応容器内に設けられる封止部との熱接触をよくするため、接触部分を接着するか、又は接触部分の片側あるいは両側に凸形状部や凹凸形状部等を設けることも、前期内側領域の放熱を高め炭化ケイ素が再結晶し易くする点で好ましい。同様の工夫は上

記第二端部が単独の部材で形成されているときにも有効であることは言うまでもない。

上記反応容器は、第二端部における上記封止部の少なくとも内周側面部の表面が、ガラス状カーボンもしくはアモルファスカーボンであることが好ましい。これにより少なくとも内周側面部の表面で、炭化ケイ素の再結晶化が抑制されるからである。この場合、封止部における種結晶が設置される底部の縁部周縁を含む部分の表面を、上記ガラス状カーボンもしくはアモルファスカーボンとすることが更に好ましい。

上記反応容器本体としては、上記昇華用原料を収容することができる機能を有する限り特に制限はなく、公知のものを採用することができる。

上記蓋部としては、上記反応容器本体に対し着脱可能であるものが好ましく、公知のものを採用することができる。上記反応容器本体と上記蓋部とは、嵌合、螺合等のいずれで着脱自在に設計されていてもよいが、螺合によるものが好ましい。

上記反応容器としての坩堝を構成する反応容器本体と蓋部の材質としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、黒鉛製であるものが特に好ましい。

上記封止部としては、炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とするものであって、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止できるものであれば特に制限はないが、熱膨張係数が種結晶と略同一であるものが好ましく、上記封止部の材質が黒鉛であることが特に好ましい。封止部の熱膨張係数としては、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が  $3.2 \times 10^{-6}$  ( $/\text{K}$ ) であるものが好ましい。この値であると、単結晶の成長温度から  $2500^{\circ}\text{C}$  における熱膨張係数が、種結晶の熱膨張係数とおおよそ同じになるからである。また、封止部を黒鉛で製造する場合、かかる黒鉛の嵩密度は、 $1.82 \text{ g/cm}^3$  程度であることが好ましい。

上記封止部は、種結晶を設置可能とする底部を昇華用原料に略対向するように反応容器内部に装着した際に、反応容器の内周側面部を形成して単結晶

- 11 -

成長可能領域を覆うものであることがさらに好ましい。上記封止部としては、上記反応容器本体に対し着脱可能であるものが好ましい。上記封止部の材質は黒鉛であることが特に好ましい。

上記炭化ケイ素単結晶の製造装置においては、通常、上記封止部が上記反応容器本体に装着された際に上記反応容器本体内に收容された上記昇華用原料に対向する面の略中央に上記炭化ケイ素単結晶の種結晶が配置される。

上記反応容器は、断熱材等で囲まれていることが好ましい。この場合、上記反応容器における上記第一端部（昇華用原料收容部）及び上記第二端部（種結晶配置部）の略中央は、測温用窓を形成する目的で、上記断熱材等が設けられていないのが好ましい。また、上記第一端部（昇華用原料收容部）の略中央に上記測温用窓が設けられている場合には、上記断熱材粉等の落下を防ぐための黒鉛製カバー部材等が更に設けられているのが好ましい。

上記反応容器は、石英管内に配置されるのが好ましい。この場合、上記昇華用原料の昇華及び再結晶化のための加熱エネルギーの損失が少ない点で好ましい。

なお、上記石英管は高純度品が入手可能であり、高純度品を用いると金属不純物の混入が少ない点で有利である。

第二の形態：上記した炭化ケイ素単結晶の製造方法の実施にあたって使用される炭化ケイ素単結晶の製造装置の第二の形態としては、昇華用原料を收容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とし、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；

さらに、上記坩堝における、上記昇華用原料が收容された部分の外周に環巻された状態で配置され、上記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気形成する第一誘導加熱コイルと；上記坩堝における、上記種結晶が配置された部分の外周に環巻された状態で配置され、上記第一誘導加熱コイルにより昇華された上記昇華用原料が上記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、上記昇華用原料を上記炭化

- 12 -

- ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる第二誘導加熱コイルと；を備える上記炭化ケイ素単結晶の製造装置が挙げられる。この場合、さらに、上記第一誘導加熱コイル（第一加熱手段）と第二誘導加熱コイル（第二加熱手段）との間に、誘導電流を通電可能であり、上記誘導電流を通電することにより上記第一誘導加熱コイルと上記第二誘導加熱コイルとの間における干渉を防止する干渉防止コイル（干渉防止手段）が配置されることが好ましい。上記干渉防止コイルは、冷却水を流通可能なコイルであることがさらに好ましい。

ここでは上記炭化ケイ素単結晶の製造装置の第一の形態と同一の構成要件については説明を省略し、相違点についてのみ説明する。

- 10     上記第一誘導加熱コイルは、通電により加熱し、上記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成することができる限り特に制限はなく、誘導加熱可能なコイルなどが好適に挙げられる。

上記第一誘導加熱コイルは、上記坩堝における、上記昇華用原料が収容された部分の外周に環巻された状態で配置される。

- 15     上記第二誘導加熱コイルは、上記第一誘導加熱コイルにより昇華された上記昇華用原料が上記炭化ケイ素の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、上記昇華用原料を上記炭化ケイ素の種結晶上に再結晶させることができる限り特に制限はなく、誘導加熱可能なコイルなどが挙げられる。

- 20     上記第二誘導加熱コイルは、上記坩堝における、上記炭化ケイ素の種結晶が配置された部分の外周に環巻された状態で配置される。

- 上記炭化ケイ素単結晶の製造装置においては、上記第一誘導加熱コイルが上記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成し、上記昇華用原料を昇華させる。そして、上記第二誘導加熱コイルが、上記第一誘導加熱コイルにより昇華された上記昇華用原料が上記種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、上記昇華用原料を上記種結晶上に再結晶させる。このため、成長する炭化ケイ素単結晶が、その全成長過程において、その成長面の全面がその成長方向に向かって凸形状が維持され、上記蓋部

- 13 -

側に陥没した凹部が輪状に形成されることがなく、また、炭化ケイ素多結晶が、上記反応容器本体内の周側面部に接触した状態で成長することもない。このため、成長した炭化ケイ素単結晶を室温まで冷却した際に、炭化ケイ素多結晶側から炭化ケイ素単結晶側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加される5 ことがなく、得られる炭化ケイ素単結晶に割れ等の破損が生じてしまうことがない。その結果、従来における上記諸問題、即ち、割れ等の破損がなく、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の結晶欠陥が存在しない高品質の炭化ケイ素単結晶が効率よくかつ確実に製造することができる。

#### 10 (昇華用原料)

上記昇華用原料としては、炭化ケイ素である限り、結晶の多型、使用量、純度、その製造方法等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

上記昇華用原料の結晶の多型としては、例えば、4 H, 6 H, 1 5 R, 3 15 Cなどが挙げられ、これらの中でも6 Hなどが好適に挙げられる。これらは、1 種単独で使用されるのが好ましいが、2 種以上併用されてもよい。

上記昇華用原料の使用量としては、製造する炭化ケイ素単結晶の大きさ、上記反応容器の大きさ等に応じて適宜選択することができる。

上記昇華用原料の純度としては、製造する炭化ケイ素単結晶中への多結晶 20 や多型の混入を可能な限り防止する観点からは、純度の高いことが好ましく、具体的には、不純物元素の各含有量が0. 5 p p m以下であるのが好ましい。

ここで、上記不純物元素の含有量は、化学的な分析による不純物含有量であり、参考値としての意味を有するに過ぎず、実用的には、上記不純物元素 25 が上記炭化ケイ素単結晶中に均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。なお、ここで「不純物元素」とは、1 9 8 9 年 I U P A C 無機化学命名法改訂版の周期律表における1 族から1 7

- 14 -

族元素に属しかつ原子番号 3 以上（但し、炭素原子、酸素原子及びケイ素原子を除く）である元素をいう。また、成長する炭化ケイ素単結晶に n 型あるいは p 型の導電性を付与するため故意にそれぞれ窒素、アルミニウムなどのドーパント元素を添加した場合はそれらも除くこととする。

- 5      上記昇華用原料としての炭化ケイ素粉末は、例えば、ケイ素源として、ケイ素化合物の少なくとも 1 種と、炭素源として、加熱により炭素を生ずる有機化合物の少なくとも 1 種と、重合触媒又は架橋触媒とを溶媒中で溶解し乾燥して得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成することにより得られる。

- 10      上記ケイ素化合物としては、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも 1 種は液状のものから選択する。

上記液状のものとしては、アルコキシシラン及びアルコシシシラン重合体が好適に用いられる。

- 15      上記アルコキシシランとしては、例えば、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられ、これらの中でもハンドリングの点でエトキシシランが好ましい。

上記アルコキシシランとしては、モノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランのいずれであってもよいが、テトラアルコキシシランが好ましい。

- 20      上記アルコキシシラン重合体としては、重合度が 2 ～ 15 程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びケイ酸ポリマーが挙げられる。例えば、テトラエトキシシランオリゴマーが挙げられる。

上記固体のものとしては、SiO<sub>2</sub>、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等の酸化ケイ素が挙げられる。

- 25      上記ケイ素化合物は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

上記ケイ素化合物の中でも、均質性やハンドリング性が良好な点でテトラ



- 15 -

エトキシシランのオリゴマー、テトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物、等が好ましい。

上記ケイ素化合物は、高純度であるのが好ましく、初期における各不純物の含有量が20 ppm以下であるので好ましく、5 ppm以下であるのがより好ましい。

上記加熱により炭素を生じる有機化合物としては、液状のものを単独で用いてもよいし、液状のものと固体のものとを併用してもよい。

上記加熱により炭素を生ずる有機化合物としては、残炭率が高く、かつ触媒若しくは加熱により重合又は架橋する有機化合物が好ましく、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマーが好ましく、その他、セルロース、蔗糖、ピッチ、タール等の液状物が挙げられる。これらの中でも、高純度のものが好ましく、フェノール樹脂がより好ましく、レゾール型フェノール樹脂が特に好ましい。

上記加熱により炭素を生ずる有機化合物は、1種単独で用いてもよいし、2以上を併用してもよい。

上記加熱により炭素を生ずる有機化合物の純度としては、目的に応じて適宜選択することができるが、高純度の炭化ケイ素粉末が必要な場合には各金属を5 ppm以上含有していない有機化合物を用いることが好ましい。

上記重合触媒及び架橋触媒としては、上記加熱により炭素を生ずる有機化合物に応じて適宜選択できるが、上記加熱により炭素を生ずる有機化合物がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、マレイン酸、硫酸等の酸類が好ましく、マレイン酸が特に好ましい。

上記加熱により炭素を生ずる有機化合物に含まれる炭素と、上記ケイ素化合物に含まれるケイ素との比（以下「C/Si比」と略記）は、両者の混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することに

- 16 -

より定義される。化学量論的には、上記C/Si比が3.0の時に得られた炭化ケイ素粉末中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO<sub>2</sub>ガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この得られた炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が適当な量となるように予め配合比を決定しておくのが好ましい。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、上記C/Si比を2.0~2.5にすると遊離炭素を抑制することができる。上記C/Si比が2.5を超えると、上記遊離炭素が顕著に増加する。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧で焼成する場合は、純粋な炭化ケイ素粉末を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも上記C/Si比の範囲に限定するものではない。

なお、上記炭化ケイ素粉末は、例えば、上記ケイ素化合物と上記加熱により炭素を生ずる有機化合物との混合物を硬化することによっても得られる。

上記硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法、などが挙げられる。

上記硬化触媒としては、上記加熱により炭素を生ずる有機化合物の種類等に応じて適宜選択することができ、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン酸などが好適に挙げられる。これらの硬化触媒を用いる場合、上記硬化触媒は溶媒に溶解し又は分散される。上記触媒としては、低級アルコール（例えばエチルアルコール等）、エチルエーテル、アセトンなどが挙げられる。

以上により得られた炭化ケイ素粉末は、窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中、800~1000℃にて30~120分間、焼成される。

上記焼成により上記炭化ケイ素粉末が炭化物になり、上記炭化物を、アルゴン等の非酸化性雰囲気中、1350~2000℃で焼成することにより、炭化ケイ素粉末が生成される。

上記焼成の温度と時間とは、得ようとする炭化ケイ素粉末の粒径等に応じて

- 17 -

て適宜選択することができ、炭化ケイ素粉末のより効果的な生成の点で上記温度は1600～1900℃が好ましい。

なお、上記焼成の後に、不純物を除去し高純度の炭化ケイ素粉末を得る目的で、例えば、2000～2400℃で3～8時間加熱処理を行うのが好ましい。

以上により得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級、等を行うことにより所望の粒度にすることができる。

上記炭化ケイ素粉末の平均粒径としては、10～700 μmが好ましく、100～400 μmがより好ましい。

- 10 上記平均粒径が10 μm未満であると、炭化ケイ素単結晶を成長させるための炭化ケイ素の昇華温度、即ち1800℃～2700℃で速やかに焼結を起こしてしまうため、昇華表面積が小さくなり、炭化ケイ素単結晶の成長が遅くなることがあり、また、炭化ケイ素粉末を上記反応容器内へ収容させる際や、成長速度調整のために再結晶雰囲気圧力を変化させる際に、炭化ケイ素粉末が飛散し易くなる。一方、上記平均粒径が500 μmを超えると、炭化ケイ素粉末自身の比表面積が小さくなるため、やはり炭化ケイ素単結晶の成長が遅くなることがある。

- 20 上記炭化ケイ素粉末としては、4H、6H、15R、3C、これらの混合物等のいずれであってもよいが、成長させる単結晶と同一の多型が好ましく、高純度のものであることが好ましい。

- 25 なお、上記炭化ケイ素粉末を用いて成長させた炭化ケイ素単結晶にn型又はp型の導電性を付与する目的で窒素又はアルミニウムなどをそれぞれ導入することができ、上記窒素又はアルミニウムを上記炭化ケイ素粉末の製造時に導入する場合は、まず上記ケイ素源と、上記炭素源と、窒素源又はアルミニウム源からなる有機物質と、上記重合又は架橋触媒とに均一に混合すればよい。このとき、例えば、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、マレイン酸等の重合又は架橋触媒

- 18 -

とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

上記窒素源からなる有機物質としては、加熱により窒素を発生する物質が好ましく、例えば、高分子化合物（具体的には、ポリイミド樹脂、及びナイロン樹脂等）；有機アミン（具体的には、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア、トリエチルアミン等、及びこれらの化合物、塩類）の各種アミン類が挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。また、ヘキサミンを触媒として合成され、その合成工程に由来する窒素を樹脂 1 g に対して 2.0 mmol 以上含有するフェノール樹脂も、上記窒素源からなる有機物質として好適に用いることができる。これらの窒素源からなる有機物質は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。なお、上記アルミニウム源からなる有機物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

上記窒素源からなる有機物質の添加量としては、上記ケイ素源と上記炭素源とを同時に添加する場合には、上記ケイ素源 1 g 当たり窒素が 1 mmol 以上含有することが好ましく、上記ケイ素源 1 g に対して 80～1000  $\mu$ g が好ましい。

炭化ケイ素単結晶の製造におけるより具体的な昇華用原料を列記すると以下の通りである。昇華用原料として、高純度のアルコキシシランをケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。また昇華用原料として、高純度のアルコキシシラン及び高純度のアルコキシシランの重合体をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。また昇華用原料として、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブト

- 19 -

キシシランからなる群から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。さらに昇華用原料として、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブトキシシラン及び重合度が2～15のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。昇華用原料として、高純度のモノアルコキシシラン、高純度のジアルコキシシラン、高純度のトリアルコキシシラン、高純度のテトラアルコキシシラン及び重合度が2～15のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

#### (昇華)

上記昇華用原料の昇華は、再結晶化を行うのに必要な加熱を行うための加熱手段とは別個の加熱手段を用いて行うのが、加熱手段の精密制御、独立制御、干渉防止等の点で好ましい。このような形態の場合、加熱手段の数は、2以上となるが、本実施形態においては2つが好ましい。

上記加熱手段が2つの好ましい形態の場合、上記昇華用原料を昇華可能とする昇華雰囲気を形成するための加熱手段が第一加熱手段であり、昇華された上記昇華用原料が上記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能とする上記再結晶雰囲気を形成するための加熱手段が第二加熱手段である。

上記第一加熱手段は、上記反応容器の第一端部（昇華用原料収容部）側に配置され、上記昇華用原料を昇華可能とするように昇華雰囲気を形成し、上

- 20 -

記昇華用原料を加熱して昇華させる。

上記第一加熱手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、誘導加熱手段、抵抗加熱手段などが挙げられるが、温度制御が容易な点で誘導加熱手段が好ましく、上記誘導加熱手段の中でも、

5 誘導加熱可能なコイルであるのが好ましい。

上記第一加熱手段が誘導加熱可能なコイルである場合、その環巻された巻数としては、特に制限はなく、上記第二加熱手段との距離、上記反応容器の材料等により加熱効率や温度効率が最適となるように決定することができる。

10

(炭化ケイ素単結晶の成長)

上記炭化ケイ素単結晶の成長は、上記反応容器の上記第二端部に装着された封止部上に配置された炭化ケイ素単結晶の種結晶上で行われる。

上記炭化ケイ素単結晶の種結晶としては、その結晶の多型、大きさ等については、目的に応じて適宜選択することができるが、上記結晶の多型として、通常、得ようとする炭化ケイ素単結晶の多型と同じ多型が選択される。

上記炭化ケイ素単結晶を上記種結晶上に再結晶化し、成長させるには、上記昇華用原料が昇華する温度よりも低い温度にし、昇華した上記昇華用原料が上記種結晶近傍でのみ再結晶可能となるような再結晶雰囲気を形成することが好ましい。

20

換言すれば、上記種結晶が配置される面の径方向において、中心部（内側領域の中心）に近づくほど温度が低くなるような温度分布となる雰囲気を形成することが好ましい。

上記再結晶雰囲気の形成は、上記第二加熱手段により好適に行うことができる。このような第二加熱手段は、上記反応容器の第二端部（種結晶配置部）側に配置され、上記第一加熱手段により昇華された上記昇華用原料が炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形

25

成し、上記昇華用原料を上記炭化ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる。

上記第二加熱手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、誘導加熱手段、抵抗加熱手段などが挙げられるが、温度制御が容易な点で誘導加熱手段が好ましく、上記誘導加熱手段の中でも、

5 誘導加熱可能なコイルであるのが好ましい。

上記第二加熱手段が誘導加熱可能なコイルである場合、その環巻された巻数としては、特に制限はなく、上記第一加熱手段との距離、上記反応容器の材料等により加熱効率や温度効率が最適となるように決定することができる。

10 上記第二加熱手段に通電する誘導加熱電流の量は、上記第一加熱手段に通電する誘導加熱電流の量との関係で適宜決定することができ、両者の関係としては、上記第一加熱手段における誘導加熱電流の電流値が、上記第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値よりも大きくなるように設定するのが好ましい。この場合、上記昇華用原料が昇華する雰囲気温度よりも上記種結  
15 晶上近傍での再結晶雰囲気温度の方が低く維持され、再結晶化が容易に行われる点で有利である。

また、上記第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値としては、成長する炭化ケイ素単結晶の径が大きくなるにつれて、連続的又は段階的に小さくなるように制御するのが好ましい。この場合、上記炭化ケイ素単結晶が成長するにつれて上記第二加熱手段による加熱量が小さく制御されるので、成長を続ける上記炭化ケイ素単結晶の近傍でしか再結晶が行われず、上記炭化ケイ素単結晶の周囲に多結晶が生ずることが効果的に抑制される点で有利である。

25 なお、上記第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値としては、上記炭化ケイ素単結晶の種結晶の径が大きい場合には小さくなるように制御し、上記径が小さい場合には大きくなるように制御するのが好ましい傾向がある。

- 22 -

上記第二加熱手段は、上記第一加熱手段とは独立にその制御を行うことができるので、炭化ケイ素単結晶の成長速度に応じて、上記第二加熱手段の加熱量を適宜調節することにより、炭化ケイ素単結晶の全成長過程を通して好ましい成長速度を維持することができる。

- 5      上記第二加熱手段により形成される再結晶雰囲気としての温度としては、上記第一加熱手段により形成される上記昇華雰囲気としての温度よりも、 $30 \sim 300^{\circ}\text{C}$  低いのが好ましく、 $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$  低いのがより好ましい。

- 10      上記第二加熱手段により形成される再結晶雰囲気の圧力としては、 $10 \sim 100 \text{ Torr}$  ( $1330 \sim 13300 \text{ Pa}$ ) が好ましい。なお、この圧力条件にする場合には、減圧にしたまま加熱するのではなく、設定温度にまで加熱をしてから減圧を行い、上記所定の数値範囲内になるように圧力条件を調整するのが好ましい。

また、上記再結晶雰囲気は、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気にしておくのが好ましい。

- 15      上記第一加熱手段により制御される、上記反応容器内の、昇華用原料を収容した第一端部（昇華原料収容部）側の温度と、上記第二加熱手段により制御される、上記反応容器内の、上記炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置した第二端部（種結晶配置部）側における中心部の温度及び上記中心部の外側に位置し反応容器の内周側面部との隣接部の温度とを、以下のような関係で制御
- 20      するのが、大径の炭化ケイ素単結晶を得る観点からは好ましい。即ち、昇華用原料を収容した第一端部側の温度を  $T_1$  とし、炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置した第二端部側の温度を  $T_2$  とし、上記第二端部側における、反応容器の内周側面部との隣接部の温度  $T_3$  とした時、 $T_3 - T_2$  及び  $T_1 - T_2$  が連続的又は段階的に大きくなるように制御するのが好ましい。

- 25      この場合、 $T_1 - T_2$  が連続的又は段階的に大きくなるので、経時的に、炭化ケイ素単結晶が上記第一端部側に向かって成長を続けても、上記炭化ケイ素単結晶の結晶成長先端側は常に再結晶が起こり易い状態に維持される。一



- 23 -

方、 $T_3-T_2$ が連続的又は段階的に大きくなるので、経時的に、炭化ケイ素単結晶が上記第二端部側における外周方向に向かって成長を続けても、上記炭化ケイ素単結晶の結晶成長外周端側は常に再結晶が起こり易い状態に維持される。その結果、炭化ケイ素多結晶の生成が効果的に抑制され、上記炭化

5 ケイ素単結晶は、その径を拡大しながらその厚みを増す方向に成長を続け、最終的には、炭化ケイ素多結晶等の混入がなく、大径の炭化ケイ素単結晶が得られる点で有利である。

上記炭化ケイ素単結晶は、以下の第一の形態及び第二の形態により再結晶し成長する。

10 第一の形態においては、炭化ケイ素単結晶を、その全成長過程を通して、その成長面の全面を凸形状に保持したまま成長する。この場合、上記炭化ケイ素単結晶の成長面の全面において、単結晶内側に陥没した凹部が輪状に形成されることがない。

第二の形態においては、上記炭化ケイ素単結晶は、その全成長過程を通して、その成長面の全面を凸形状に保持したまま、かつ成長面を除く全面を上

15 記封止部に接触させたまま成長する。

この場合、上記炭化ケイ素単結晶の成長面の全面において、上記反応容器の上記単結晶内側に陥没した凹部が輪状に形成されることがなく、また、成長面以外の部分から欠陥等が発生拡散することがない。また封止部が炭化ケ

20 イ素と略同一の熱膨張係数をもつため、成長した炭化ケイ素単結晶を室温まで冷却した際に、炭化ケイ素多結晶側から炭化ケイ素単結晶側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加されることがなく、得られる炭化ケイ素単結晶に割れ等の破損が生じてしまうことがない。

成長する上記炭化ケイ素単結晶の形状としては、その成長面の全面がその

25 成長方向側に凸形状であるのが好ましく、上記第一端部（昇華用原料収容部）と上記第二端部とが対向している場合には、上記昇華用原料側、即ち上記第一端部側に向かってその成長面の全面が凸形状であるのが好ましい。

- 24 -

この場合、多結晶や多型の混入が多く、熱膨張差による応力が集中し易いと考えられるところの、上記第二端部側に陥没した凹部が存在しない点で好ましい。

5      なお、成長する上記炭化ケイ素単結晶の形状としては、その成長面の全面がその成長方向側と反対側に凹形状となっている部分を含まない限り、上記凸形状となっていなくても平坦な箇所が一部に含まれていてもよい。

10      また、炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶の形状としては、上記昇華用原料側、即ち上記第一端部側に向かって略山形であるのが好ましく、その径が漸次小さくなる略山形であるのがより好ましい。換言すると、炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶を、その全成長過程を通して、昇華用原料側に近づくほど径が漸次小さくなる略山形を保持したまま成長させることが好ましい。

15      なお、上記略山形である炭化ケイ素の結晶における裾野部分、即ち外周部分においては、炭化ケイ素多結晶や多型が混入することがあるが、この混入は、上記種結晶の厚み、大きさ、形状等と、上記第二加熱手段による加熱量との条件の組み合わせにより、その発生を防止することができる。上記炭化ケイ素多結晶や多型の混入を防止すると、上記炭化ケイ素を含む炭化ケイ素の結晶が、炭化ケイ素単結晶のみからなるものとすることができるので好ましい。

20      なお、上記反応容器内の周側面部にリング状の板部材を上記第二端部（種結晶配置部）と略平行に固定配置してもよい。この場合、上記炭化ケイ素単結晶を上記種結晶上に再結晶し成長させる際、上記種結晶上には上記炭化ケイ素単結晶のみを再結晶し成長させることができ、炭化ケイ素多結晶を発生させないか、あるいは上記リング状の板部材上に選択的に析出させることができる。なお、この場合、得られる炭化ケイ素単結晶の径は、上記リング状の板部材の分だけ制約を受ける。

上記炭化ケイ素単結晶の効率的な成長を行う目的で、上記第一加熱手段と

- 25 -

上記第二加熱手段との間の干渉を防止するための干渉防止手段を用いることが好ましい。

上記干渉防止手段としては、特に制限はなく、上記第一加熱手段及び上記第二加熱手段の種類等に応じて適宜選択することができるが、例えば、干渉防止コイル、干渉防止板などが挙げられ、上記第一加熱手段及び上記第二加熱手段が上記誘導加熱可能なコイルである場合には、干渉防止コイルなどが好適に挙げられる。

上記干渉防止コイル（単に「コイル」と称することがある）は、誘導電流を通電可能であり、誘導電流を通電することにより、上記第一加熱手段と上記第二加熱手段との間における干渉を防止する機能を有するものが好ましい。

上記干渉防止コイルは、上記第一加熱手段と上記第二加熱手段との間に配置されるのが好ましい。この場合、上記第一加熱手段及び上記第二加熱手段による誘導加熱を同時に行った際に、上記干渉防止コイルに誘導電流が流れ、上記干渉防止コイルが両者間における干渉を極小化し防止することができる点で好ましい。

上記干渉防止コイルは、それ自身に流れる誘導電流により加熱されないように設計するのが好ましく、それ自身冷却可能であるのがより好ましく、水等の冷却媒体を流通可能なのが特に好ましい。この場合、上記干渉防止コイルに上記第一加熱手段及び上記第二加熱手段における誘導電流が流れたとしても、上記干渉防止コイルが加熱され破損や周辺部品の不具合等を起こすこともない点で好ましい。

上記干渉防止コイルの環巻された巻数としては、特に制限はなく、上記第一加熱手段及び上記第二加熱手段の種類、これらに通電される電流の量等により異なり一概に規定することはできないが、一重程度であっても十分である。

以上、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法によると、

高品質な炭化ケイ素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で容易に製造することができる。

(炭化ケイ素単結晶)

- 5 炭化ケイ素単結晶は、上記本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造される。

炭化ケイ素単結晶は、非破壊で光学的に画像検出した結晶欠陥（パイプ欠陥）が100個/cm<sup>2</sup>以下であるのが好ましく、50個/cm<sup>2</sup>以下であるのがより好ましく、10個/cm<sup>2</sup>以下であるのが特に好ましい。

- 10 上記結晶欠陥は、例えば、以下のようにして検出することができる。即ち、上記炭化ケイ素単結晶に対し、反射照明に適当量の透過照明を加えた照明を当て、上記炭化ケイ素単結晶の表面の結晶欠陥（パイプ欠陥）の開口部に顕微鏡焦点を合わせた際に、上記パイプ欠陥の内部へと続く部分が上記開口部の像よりも弱い影として上記開口部につながって観察することができる条件下で、上記炭化ケイ素単結晶の全面を走査して顕微鏡画像を得た後、上記
- 15 顕微鏡画像を画像処理することにより、上記パイプ欠陥に特徴的な形状のみを抽出してその数を計測することにより、上記パイプ欠陥を検出することができる。

- なお、上記の検出によると、上記炭化ケイ素単結晶の表面に付着した異物
- 20 や研磨傷、空隙欠陥などの上記パイプ欠陥以外の欠陥が混在する中から、上記パイプ欠陥のみを非破壊で正確に検出することができ、しかも、例えば0.35μm程度の微小な上記パイプ欠陥までも正確に検出することができる。一方、従来から、溶融アルカリにより上記パイプ欠陥部分を選択的にエッチングし、拡大して検出する方法が行われているが、この方法の場合には、
- 25 隣接する上記パイプ欠陥同士がエッチングにより互いに合一し、結果として上記パイプ欠陥の数が少なく検出されてしまうという問題がある。

上記炭化ケイ素単結晶における上記不純物元素の総含有量としては、10

- 27 -

p p m以下であるのが好ましい。

#### (用途)

本発明の炭化ケイ素単結晶は、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の  
5 結晶欠陥がなく、極めて高品質であるので、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射  
線性等に優れ、半導体ウエハ等の電子デバイス、発光ダイオード等の光学デ  
バイスなどに特に好適に用いられる。

以上、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造装置によると、高品質な炭化ケイ  
素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で容易に製造することが  
10 できる。

#### 実施例

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本  
発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

##### 15 (実施例 1)

F i g . 1 に示す炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 を用いて炭化ケイ素単結  
晶を製造した。なお、炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 を実施すると本発明の  
炭化ケイ素単結晶の製造方法をも実施することになる。

炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 は、昇華用原料 4 0 を収容可能な反応容器  
20 本体 1 2 と、反応容器本体 1 2 に対し螺合により着脱自在に設けられる蓋部  
1 1 と、炭化ケイ素単結晶の種結晶 5 0 を設置可能とする熱膨張係数が種結  
晶と略同一であり、昇華させた昇華用原料 4 0 の漏洩を防止する封止部とし  
てのキャップ 9 0 とを有する黒鉛製坩堝 1 0 と；黒鉛製坩堝 1 0 を石英管 3  
0 の内部に固定させる支持棒 3 1 と；石英管 3 0 の外周であって黒鉛製坩堝  
25 1 0 における昇華用原料 4 0 が収容された部分に配置された第一誘導加熱コ  
イル 2 1 と；石英管 3 0 の外周であって黒鉛製坩堝 1 0 における蓋部 1 1 が  
位置する部分に配置された第二誘導加熱コイル 2 0 と；上記第一誘導加熱コ

- 28 -

イル 21 と上記第二誘導加熱コイル 20 との間に、第一誘導加熱コイル 21 と第二誘導加熱コイル 20 との間における干渉を防止する干渉防止コイルと；を備える。なお、黒鉛製坩堝 10 は、断熱材（図示せず）で覆われている。

5      上記封止部としてのキャップ 90 は、反応容器本体 12 に設けられる際に昇華用原料 40 に略対向すると共に種結晶 50 を設置可能とする底部 90 a と、上記底部の縁部周縁から立設して底部 90 a と共に中空部を形成する壁部 90 b とを備える。キャップ 90 は、反応容器本体 12 の内壁内周に設けられたヒンジ部 18 で保持されて反応容器本体 12 に装着されると、反応容  
10    器本体 12 の周側面部の単結晶成長可能領域を覆うものである。Fig. 1 において H で示される壁部 90 b の下端から上端までの長手方向距離、即ちキャップ高さは 50 mm であった。また、キャップ 90 は、0 ~ 100 °C に  
おける熱膨張係数が  $3.2 \times 10^{-6}$  ( / K ) であり、嵩密度は、1.82 g / cm<sup>3</sup> であった。

15    昇華用原料 40 は、上述した高純度のテトラエトキシシラン重合体をケイ素源とし、レゾール型フェノール樹脂を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物をアルゴン雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末（6 H（一部 3 C を含む）、平均粒径が 200 μm）であった。

炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 は、6 H のアチソン結晶であり、その種結  
20    晶厚は 0.9 mm、直径は 20 mm であった。

炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 において、第一誘導加熱コイル 21 に電流を通電させこれを加熱しその熱で昇華用原料 40 を加熱した。その際反応容器本体 12 の底部を 2540 °C にまで加熱した後、アルゴンガス雰囲気で圧力を 50 Torr（6645 Pa）に維持した。昇華用原料 40 は、所定の  
25    温度（2540 °C）にまで加熱されて昇華した。

一方、蓋部 11 側は、第二誘導加熱コイル 20 により加熱されている。第二誘導加熱コイルによる蓋部 11 の設定温度は 2540 °C であった。

- 29 -

このとき、F i g. 2に示す通り、炭化ケイ素単結晶の種結晶 5 0 上には炭化ケイ素単結晶 6 0 が再結晶し成長し、炭化ケイ素単結晶の種結晶 5 0 の外周縁部には炭化ケイ素多結晶 7 0 が再結晶し成長する。炭化ケイ素単結晶 6 0 の成長は、その全成長過程において昇華用原料 4 0 側に向かって凸形状  
5 が維持され、蓋部 1 1 側に陥没した凹部が輪状に形成されることがなく、また、炭化ケイ素多結晶 7 0 が、反応容器本体 1 2 内の周側面部 1 3 に接触した状態で成長することもなかった。

その結果、F i g. 3に示す通り、成長した炭化ケイ素単結晶 6 0 を室温まで冷却した際に、炭化ケイ素多結晶 7 0 側から炭化ケイ素単結晶 6 0 側に  
10 熱膨張差に基づく応力が集中して印加されることがなく、得られる炭化ケイ素単結晶 6 0 に割れ等の破損が生じてしまうこともなかった。

得られた炭化ケイ素単結晶 6 0 について評価したところ、多結晶や多型の結晶の混入がなく、マイクロパイプの結晶欠陥も 4 個 /  $\text{cm}^2$  とほとんど存在せず極めて高品質であった。

15 なお、上記マイクロパイプの結晶欠陥の検出は、得られた炭化ケイ素単結晶 6 0 を厚み 0. 4 mm に切断し、鏡面研磨により表面粗さ 0. 4 nm のウエハとし、アルカリ洗浄により表面の異物を極力除去した後に、後述の通り検出した。即ち、アルカリ洗浄後の上記ウエハに対し、反射照明に適量の透過照明を加えた照明を当て、上記ウエハ表面のマイクロパイプの開口部に  
20 顕微鏡焦点を合わせた際に、上記マイクロパイプの内部へと続く部分が上記開口部の像よりも弱い影として上記開口部につながって観察することができる条件下で、上記ウエハの全面を走査して顕微鏡画像を得た後、上記顕微鏡画像を画像処理することにより、上記マイクロパイプに特徴的な形状のみを抽出してその数を計測することにより、上記マイクロパイプを検出した。なお、この検出では、0. 3 5  $\mu\text{m}$  程度の微小なマイクロパイプまでも非破壊  
25 で正確に検出した。

実験条件及び得られた単結晶の成長直径、成長高さを表 1 にまとめる。

表 1

	種結晶厚 (mm)	種結晶 直径 (mm)	キャップ 高さ (mm)	第一誘導加 熱コイル設 定温度 (℃)	第二誘導加 熱コイル設 定温度 (℃)	成長 高さ (mm)	成長 直径 (mm)	成長結果
実施例 1	0.9	20	50	2540	2540	16	80	中心部 単結晶 (周辺部 多結晶)
実施例 2	0.8	20	50	2527	2501	11.4	66	
実施例 3	3.6	20	50	2540	2480	10.6	54.1	
実施例 4	0.9	50	50	2540	2540	16.4	84	全面 単結晶 (多結晶 なし)
実施例 5	0.9	50	50	2540	2540	31	100	

(実施例 2 及び実施例 3)

表 1 に挙げた実験条件（種結晶厚、キャップ高さ、第一誘導加熱コイル及  
5 び第二誘導加熱コイルの設定温度）について変更を加えたことを除いて、上  
記実施例 1 と同様にして実験を行った。実施例 1 と同様の結果が得られた。  
得られた結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

種結晶の直径を 20 mm から 50 mm に変更したことを除いて、実施例 1  
10 と同様に実験を行った。

その結果、多結晶部の発生がなく全面が単結晶である結晶が得られた。ま  
た結晶欠陥は実施例 1 と同様の結果が得られた。

(実施例 5)

成長時間を 20 時間から 40 時間に延長したことを除いて、実施例 4 と同  
15 様に実験を行った。

その結果、炭化ケイ素単結晶 60 は、Fig. 9 に示されるように、その  
上端がキャップ高さ H の昇華用原料 40 側の下端部近傍にまで達し、また炭  
化ケイ素単結晶 60 の一部が反応容器 10 内のキャップ 90 の壁部 90 b に  
接するまで成長した。最終的に成長高さ 31 mm、成長直径約 100 mm で  
20 全面が単結晶である結晶が得られた。結晶欠陥は中心部分の径が 80 mm 程



- 31 -

度については実施例 1 とほぼ同様であったが、周側面部に接触した約 10 mm の部分についてはマイクロパイプの発生がやや多かった。

(比較例 1)

Fig. 10 に示す炭化ケイ素単結晶の製造装置 80 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして炭化ケイ素単結晶を製造した。

具体的には、封止部としてのキャップ 90 を用いなかった。また石英管 30 の外周であって黒鉛製坩堝 10 における蓋部 11 が位置する部分に配置された第一誘導加熱コイル 21 及び第二誘導加熱コイル 20 を、石英管 30 の外周であって黒鉛製坩堝 10 が位置する部分に略等間隔に螺旋状に環巻された状態で配置された誘導加熱コイル 25 に代え、干渉防止コイル 22 を用いなかった。

比較例 1 では、Fig. 10 に示す通り、蓋部 11 における、反応容器本体 12 内部と対向する側の全表面は炭化ケイ素の結晶で覆われ、蓋部 11 の外周縁部に炭化ケイ素多結晶 70 が反応容器本体 12 の内部周側面に接触した状態で成長した。この状態において、室温にまで冷却を行うと、炭化ケイ素多結晶 70 側から炭化ケイ素単結晶 60 側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加され、Fig. 11 に示す通り、炭化ケイ素単結晶 60 に割れ等の欠陥が生じた。

(参考例)

以上実施例及び比較例を通じて本発明について説明したが、炭化ケイ素単結晶の製造装置における上記封止部は上記した機能を有するものであれば特に形状は制限されるものではない。従って、封止部を置き換えたことを除いて Fig. 1 で示される製造装置と同一である Fig. 4～6 に示される製造装置を用いることができる。

即ち、Fig. 4 に示されるように、封止部を反応容器内壁に設けられたヒンジ部で保持させることに代えて、上記封止部の底部の第一面を昇華用原料に略対向するように反応容器内部に装着した際に、壁部 91b の端が反応容器本体の底部まで達し封止部を支える構成としてもよい。また Fig. 5

- 32 -

やF i g. 6に示されるように、封止部を断面略Cの字状の形状とし、反応容器内壁に設けられたヒンジ部18で保持させる構成としてもよい。

さらに、部材15を有する蓋部11に置き換えたことを除いて、F i g. 1、F i g. 4～F i g. 6で示される製造装置と同一である製造装置を用いることができる。具体的にはF i g. 7及び8に示されるように、蓋部の中心部とその外周部とを別の部材で形成した製造装置を用いることができる。

前述したところが、この発明の好ましい実施形態であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

#### 産業上の利用可能性

本発明によると、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性等に優れ、半導体ウエハ等の電子デバイス、発光ダイオード等の光学デバイスなどに特に好適であり、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥のない高品質な炭化ケイ素単結晶、並びに、上記高品質な炭化ケイ素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で大口径にしかも容易に製造し得る方法及び装置を提供することができる。

- 33 -

### 請 求 の 範 囲

1. 反応容器内の第一端部に昇華用原料を収容し、前記反応容器内の昇華用原料に略対向する第二端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を前記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、  
5 前記反応容器内部に封止部を設け、昇華させた昇華用原料の昇華雰囲気からの漏洩を防止しつつ、前記封止部に設けた種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法。
- 10 2. 前記封止部の熱膨張係数は種結晶と略同一である請求項1記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。
3. 前記封止部の材質は、黒鉛である請求項2記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。
4. 前記封止部は、昇華雰囲気内における単結晶成長可能領域を覆うものである請求項1から3のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。  
15 5. 前記炭化ケイ素単結晶をその全成長過程を通してその成長面の全面を凸形状に保持したまま成長させる請求項1から4のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。
6. 前記炭化ケイ素単結晶をその全成長過程を通してその成長面を除く全面を前記封止部に接触させたまま成長させる請求項1から5のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。  
20 7. 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶を略山形に成長させる請求項5記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。
8. 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶を、その全成長過程を通して、その成長面の全面を、昇華用原料側に近づくほど径が漸次小さくなる略山形を保持したまま成長させる請求項5記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。  
25 9. 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶の成長が、第二端部におけ

- 34 -

る、反応容器内の周側面部との隣接部を除く領域でのみ行われる請求項 1 から 8 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

10. 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶が、炭化ケイ素単結晶のみからなる請求項 6 から 9 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法

5 .

11. 反応容器内の第一端部側に昇華用原料を収容し、前記反応容器内の第二端部側に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し；

前記第一端部側に配置した第一加熱手段により、昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成し；

10 前記第二端部側に配置した第二加熱手段により、前記第一加熱手段により昇華された前記昇華用原料が前記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記炭化ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる請求項 5 から 10 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

15 12. 反応容器内において、再結晶雰囲気の温度が昇華雰囲気の温度よりも 30～300℃低い請求項 11 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

13. 第一加熱手段及び第二加熱手段が誘導加熱可能なコイルである請求項 11 又は 12 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

20 14. 第一加熱手段における誘導加熱電流の電流値が、第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値よりも大きい請求項 13 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

15. 第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値を、成長する炭化ケイ素単結晶の径が大きくなるにつれて、連続的又は段階的に小さくする請求項 13 又は 14 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

25 16. 反応容器内の、昇華用原料を収容した第一端部側の温度を  $T_1$  とし、炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置した第二端部側の温度を  $T_2$  とし、前記第二端部側における、反応容器の内周側面部との隣接部の温度  $T_3$  とした時、 $T_3 - T_2$  及び  $T_1 - T_2$  が連続的又は段階的に大きくなる請求項 11 から 15

のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

17. 第一加熱手段と第二加熱手段との間に、誘導電流を通電可能であり、前記誘導電流を通電することにより前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間における干渉を防止する干渉防止手段が配置される請求項13から1

5 6のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

18. 干渉防止手段が、冷却水を流通可能なコイルである請求項17に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

19. 第一端部が下端部であり、第二端部が上端部である請求項11から18のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

10 20. 反応容器が、石英管内に配置された坩堝である請求項11から19のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

21. 前記第二端部における炭化ケイ素単結晶の成長が行われる領域に隣接する内側領域と、前記内側領域の外周に位置する外周領域とが別の部材で形成され、かつ前記内側領域を形成する部材の一端が反応容器内に設けられる封止部に接し、他端が反応容器の外部に露出している請求項11から20  
15 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

22. 前記第二端部における、前記封止部の少なくとも内周側面部の表面が、ガラス状カーボンである請求項1から21のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

20 23. 昇華用原料が、高純度のアルコキシシラン及びアルコキシシラン重合体から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項5から22のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

25 24. 昇華用原料が、高純度のアルコキシシランをケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末

- 36 -

である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

25. 昇華用原料が、高純度のアルコキシシラン及び高純度のアルコキシシランの重合体をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下  
5 で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

26. 昇華用原料が、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブトキシシランからなる群から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の  
10 有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

27. 昇華用原料が、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブトキシシラン及び重合度が 2 ~ 1  
15 5 のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

28. 昇華用原料が、高純度のモノアルコキシシラン、高純度のジアルコキシシラン、高純度のトリアルコキシシラン、高純度のテトラアルコキシシラン及び重合度が 2 ~ 15 のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加  
25 熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

29. ケイ素源がテトラアルコキシシラン重合体であり、炭素源がフェノ

ール樹脂である請求項 23～28 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

30. 炭化ケイ素粉末の不純物元素の各含有量が 0.5 ppm 以下である請求項 23～29 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

5 31. 請求項 5 から 30 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造される炭化ケイ素単結晶。

32. 非破壊で光学的に画像検出した中空パイプ状の結晶欠陥が 100 個/cm<sup>2</sup> 以下である請求項 31 に記載の炭化ケイ素単結晶。

33. 不純物元素の総含有量が 10 ppm 以下である請求項 31 又は 32 に記載の炭化ケイ素単結晶。

10 34. 昇華させた昇華用原料を再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造装置であって、

昇華用原料を収容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とする熱膨張係数が種結晶と略同一であり、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；を有する坩堝を少なくとも備える炭化ケイ素単結晶の製造装置。

15 35. 前記封止部は、反応容器に設けられる際に昇華用原料に略対向すると共に種結晶を設置可能とする第一面及び蓋部に対向する第二面とを有する底部と、前記底部の第一面の縁部周縁から立設して底部の第一面と共に中空部を形成する壁部とを備えるものであって、前記底部の第一面が昇華用原料に略対向するように反応容器内部に設けられると、反応容器周側面部の単結晶成長可能領域を覆うものである請求項 34 記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

36. 前記封止部の材質は、黒鉛である請求項 35 記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

25 37. さらに、前記坩堝における、前記昇華用原料が収容された部分の外周に環巻された状態で配置され、前記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気形成する第一誘導加熱コイルと；

- 38 -

前記坩堝における、前記種結晶が配置された部分の外周に環巻された状態で配置され、前記第一誘導加熱コイルにより昇華された前記昇華用原料が前記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記炭化ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる第二誘導加熱コイルと；を備える請求項 3 4 から 3 6 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

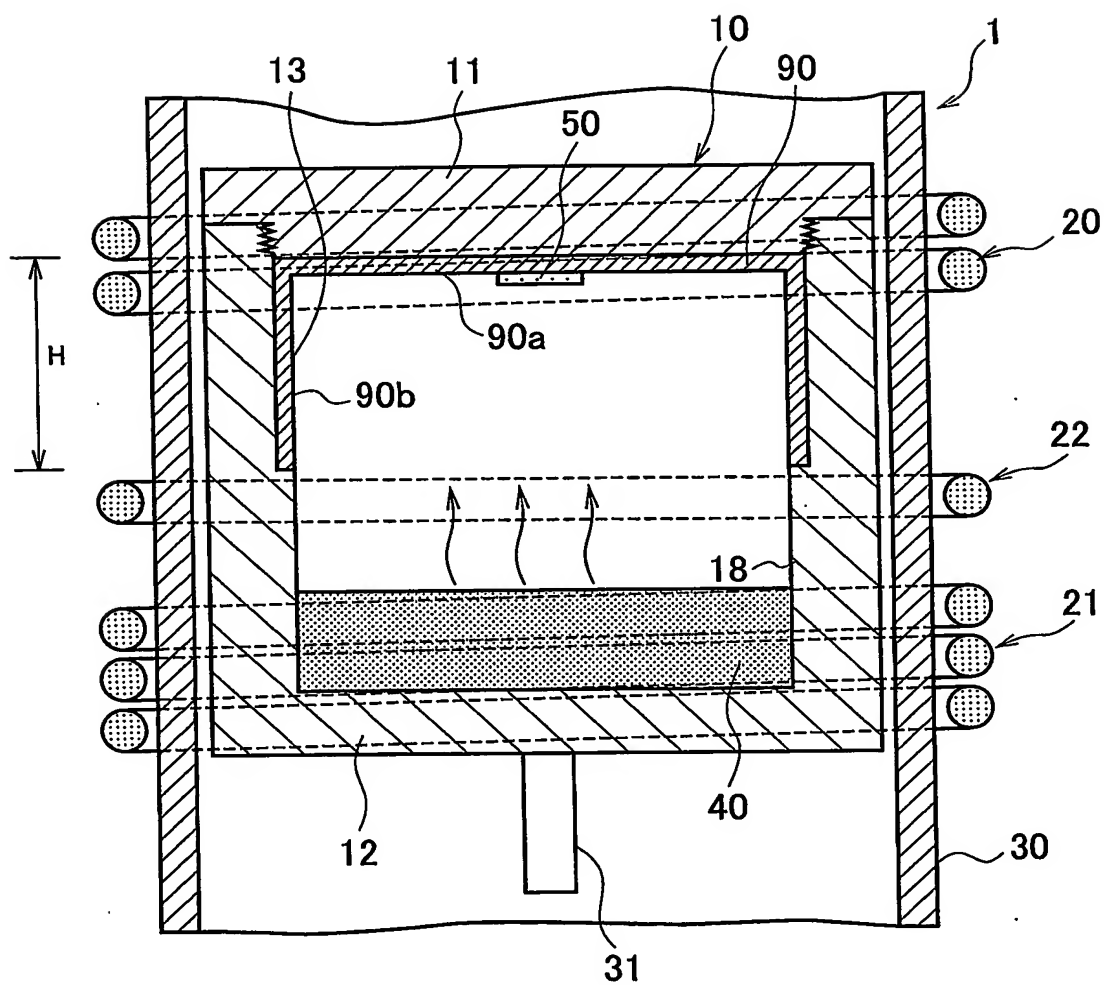
3 8. さらに、前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間に、誘導電流を通電可能であり、前記誘導電流を通電することにより前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間における干渉を防止する干渉防止手段が配置された請求項 3 7 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

3 9. 前記干渉防止手段が、冷却水を流通可能なコイルである請求項 3 8 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

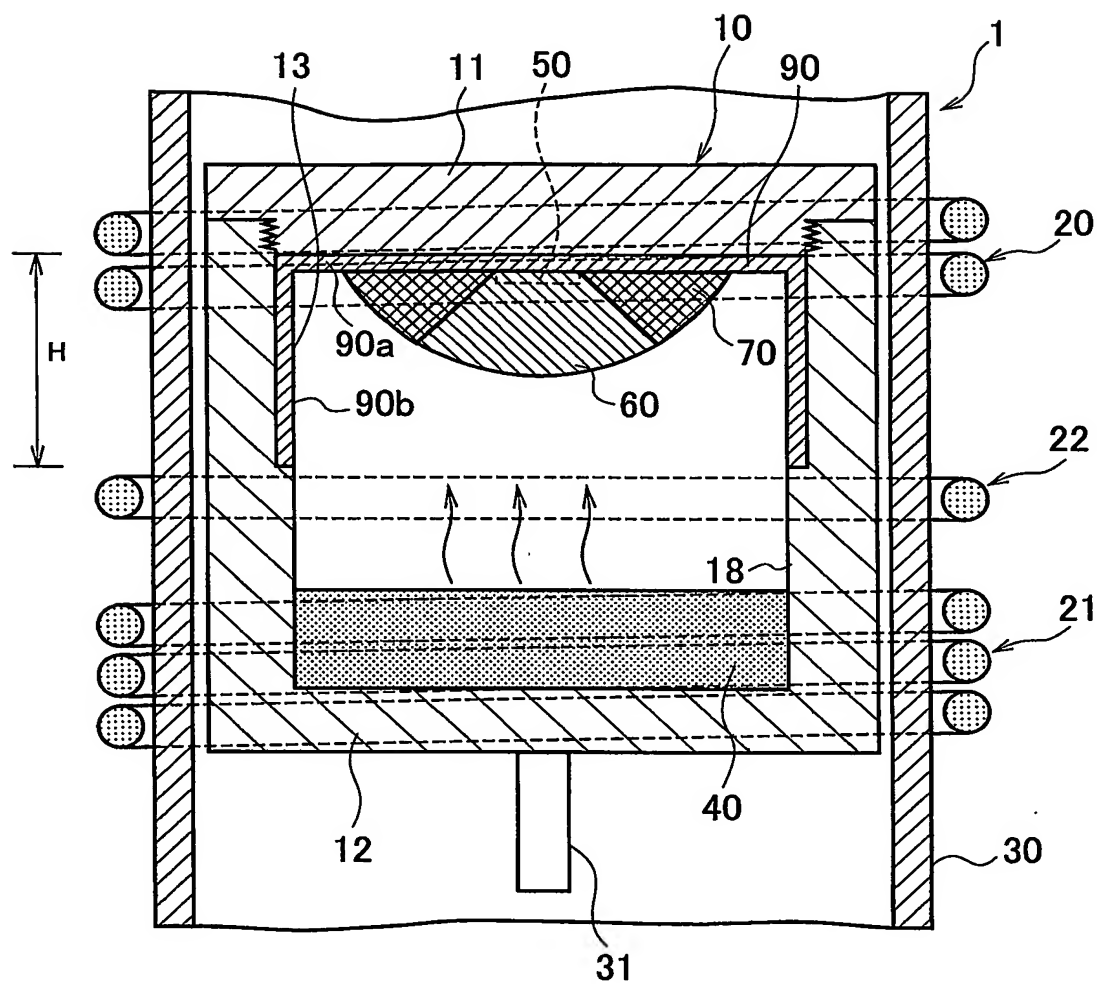


1/9

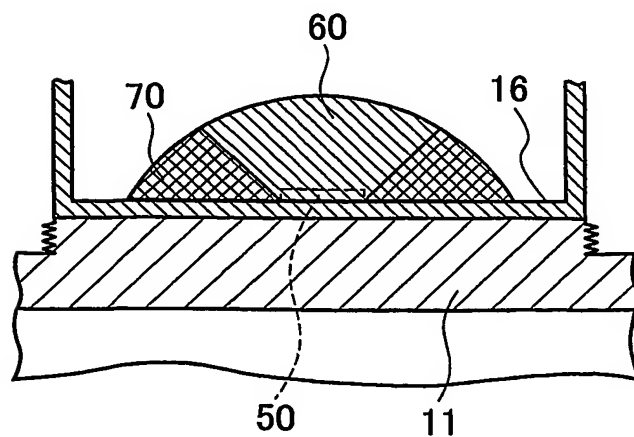
FIG. 1



*FIG.2*

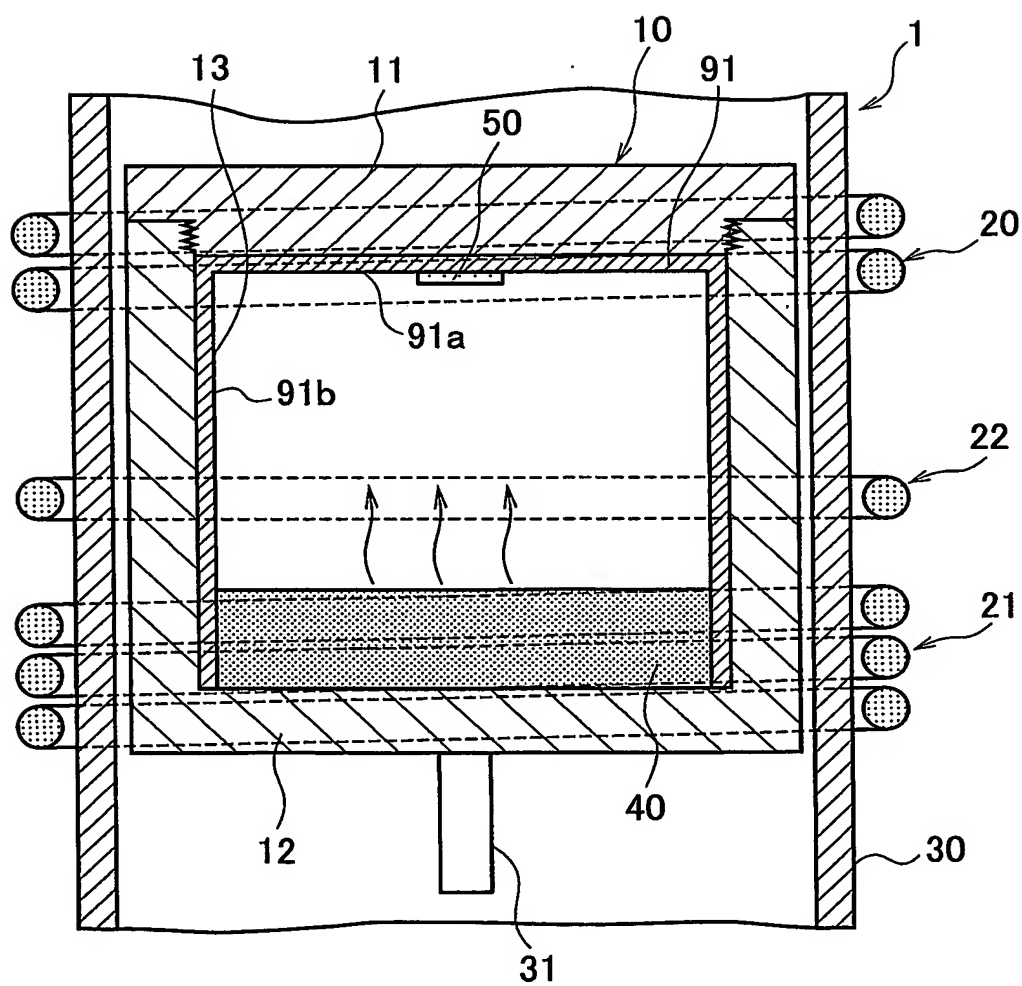


*FIG.3*



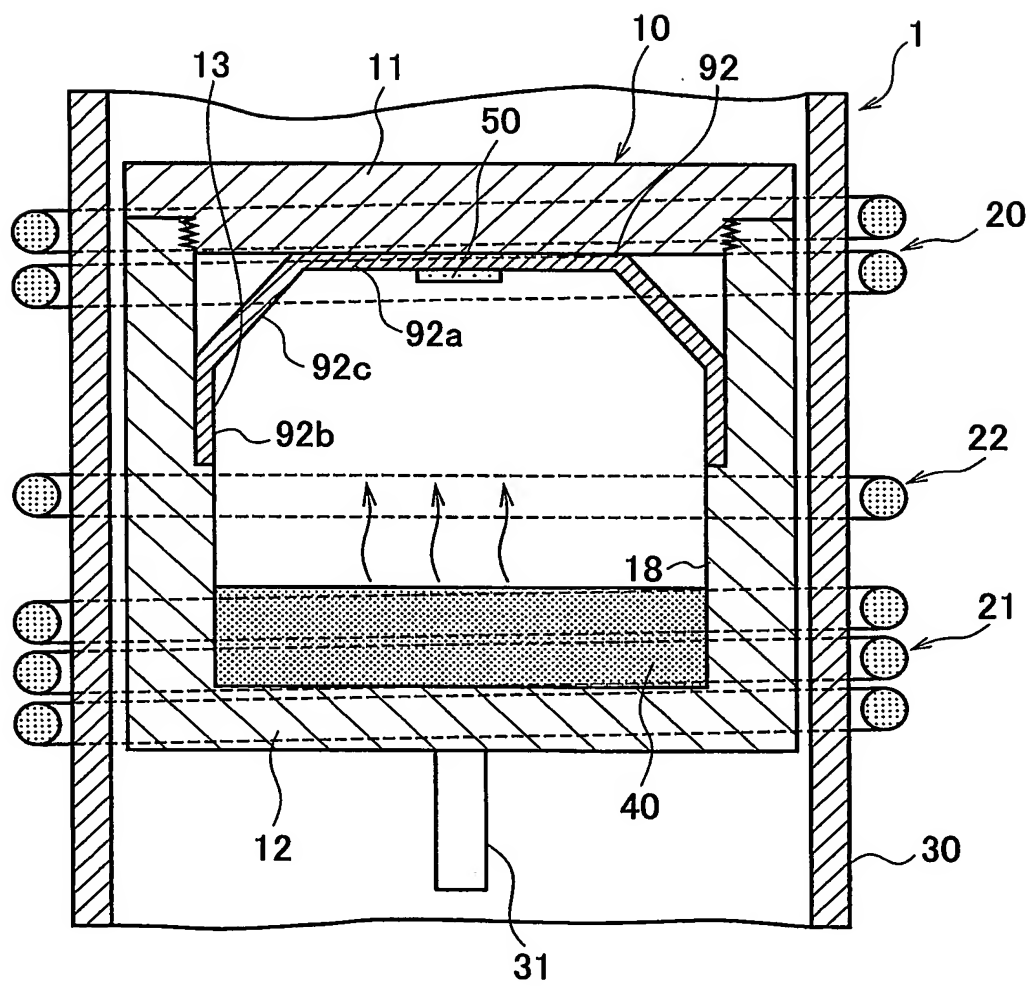
3/9

FIG. 4



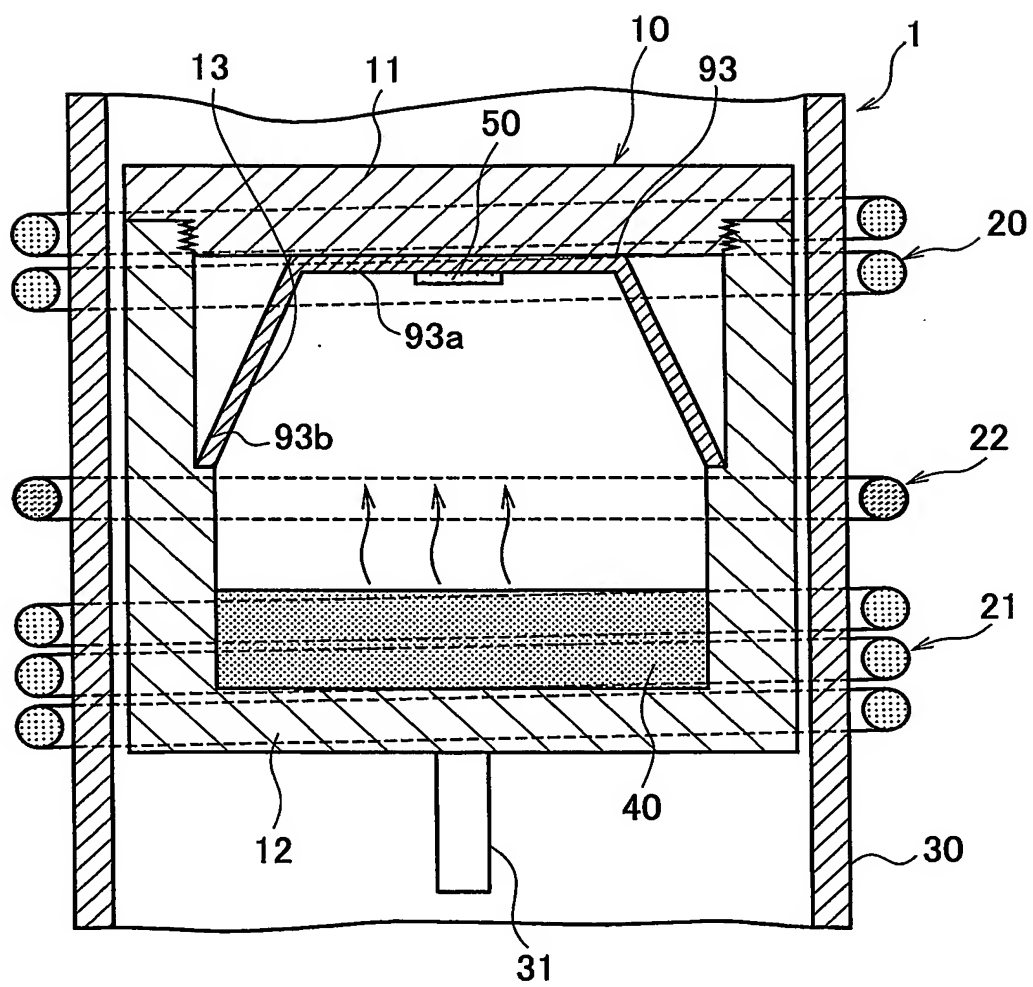
4/9

FIG. 5



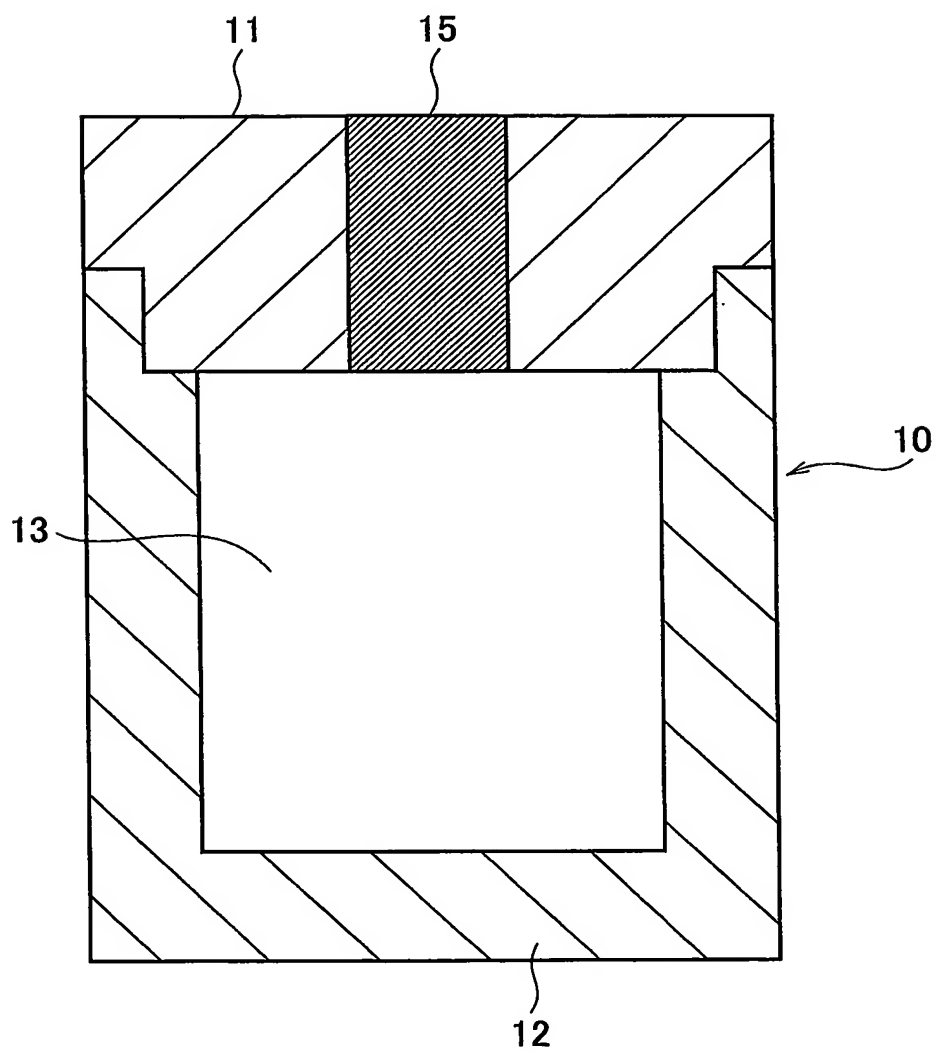
5/9

FIG. 6



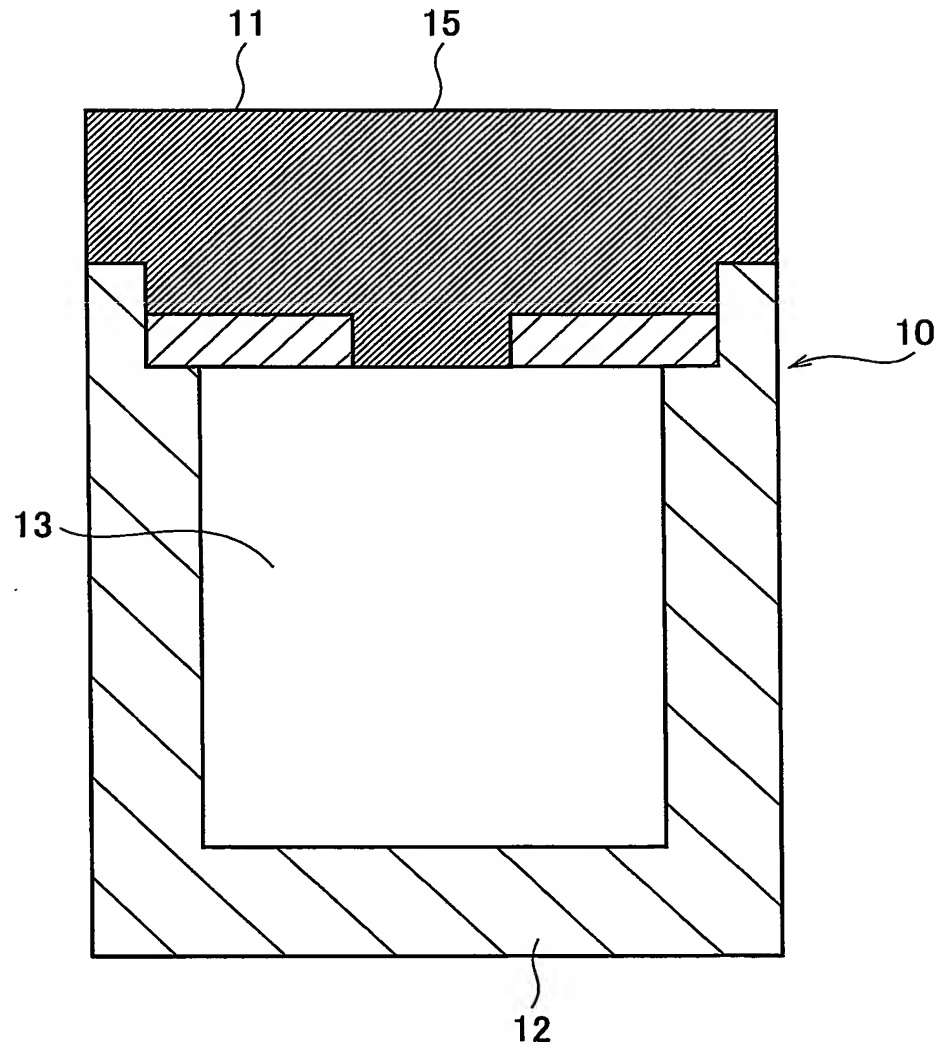
6/9

FIG. 7



7/9

FIG. 8







9/9

FIG. 10

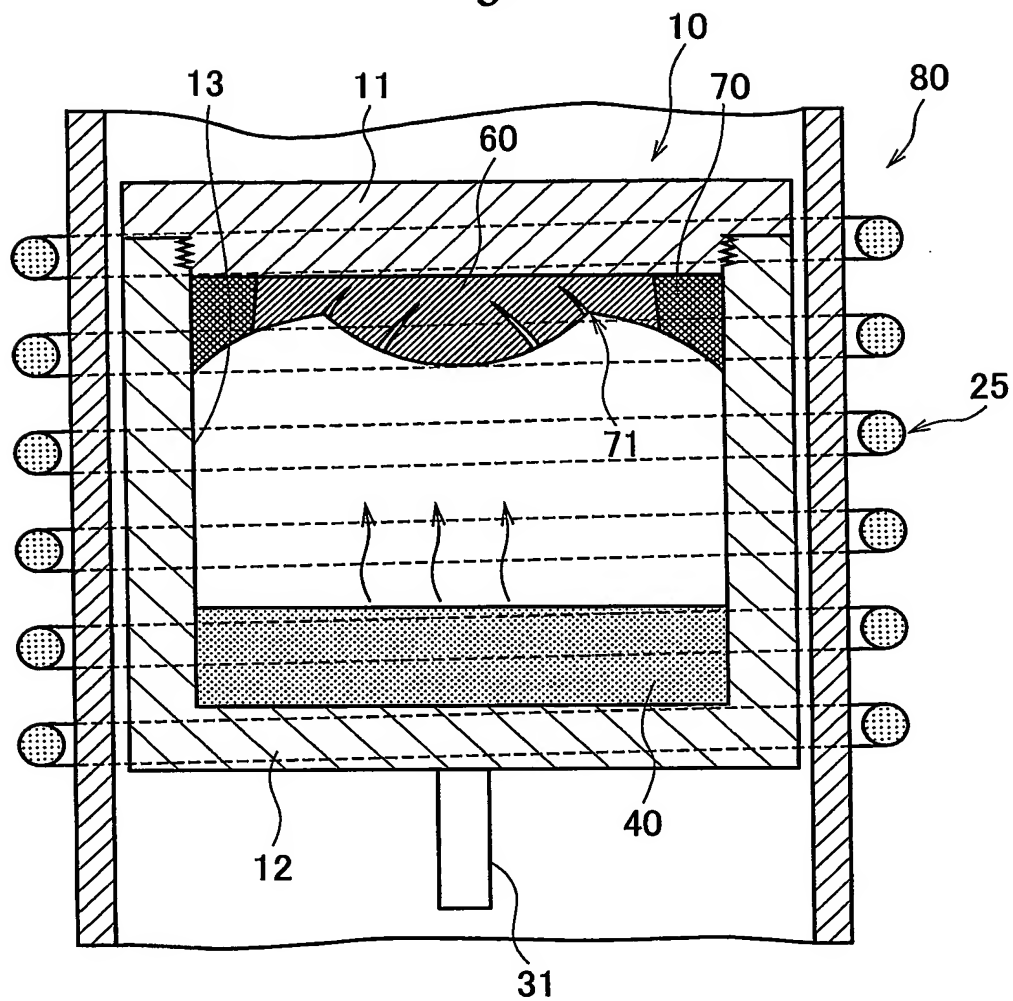
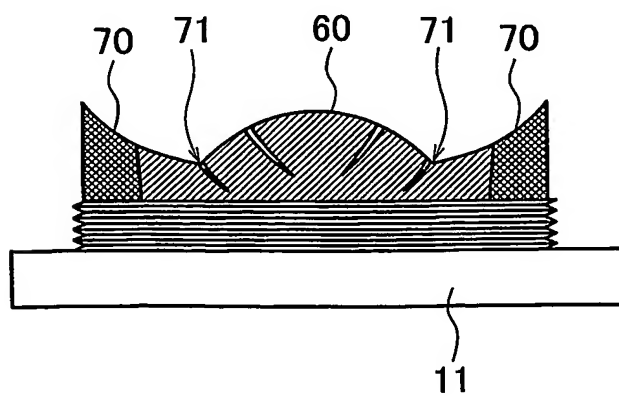


FIG. 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007775

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, Elsevier

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-219595 A (Sixon Inc.), 08 August, 2000 (08.08.00), Claims; page 3, Par. No. [0013] to page 5, Par. No. [0034] (Family: none)	1-10, 34-36 11-33, 37-39
X Y	US 2002/0083891 A1 (Vodakov et al.), 04 July, 2002 (04.07.02), Full text; Fig. 3 (Family: none)	1-10, 34-36 11-33, 37-39
Y	JP 2002-255693 A (Bridgestone Corp.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; page 8, Par. No. [0034] to page 14, Par. No. [0121] & WO 2002/053813 A1 & EP 01354987 A1	11-33, 37-39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August, 2004 (16.08.04)

Date of mailing of the international search report

31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007775

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-158697 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; page 4, Par. No. [0024] to page 7, Par. No. [0072] (Family: none)	1-39

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C30B29/36			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C30B29/36			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2004 日本国登録実用新案公報 1994-2004 日本国実用新案登録公報 1996-2004			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI, Elsevier			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2000-219595 A (株式会社ソクソン), 2000. 08. 08, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0013】-第5頁段落【0034】 (ファミリーなし)	1-10, 34-36 11-33, 37-39	
X Y	US 2002/0083891 A1 (Vodakov et al.), 2002. 07. 04, 全文, Fig. 3 (ファミリーなし)	1-10, 34-36 11-33, 37-39	
Y	JP 2002-255693 A (株式会社ブリヂストン), 2002. 09. 11, 特許請求の範囲, 第8頁段落【0034】-第14頁段落【0121】 & WO 2002/053813 A1 & EP 01354987 A1	11-33, 37-39	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 16. 08. 2004		国際調査報告の発送日 31. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 新居田 知生 4G 8618 電話番号 03-3581-1101 内線 6781	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-158697 A(株式会社豊田中央研究所), 2001. 06. 12, 特許請求の範囲, 第4頁段落【0024】-第7頁段落【0072】(ファミリーなし)	1-39